

Dynamic Search: Derwent World Patents Index®

Records for: FR 2833603

save as alert...

save strategy only...

Output

Format: Full Record

Output as: Browser

display/send

Modify

refine search

back to picklist

select

all none

Records 1 of 1 In full Format

1.

2/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015548170

WPI Acc No: 2003-610325/ 200358

Related WPI Acc No: 2004-074197

XRAM Acc No: C03-166585

Thermoplastic polymer composition, used e.g. for production of moulded products, film or fibres, contains a functionalised, hyper-branched copolyamide as rheology modifier

Patent Assignee: RHODIANYL (RHOD ); RHODIANYL SNC (RHOD )

Inventor: CLEMENT F; ROCHAT S; SCHERBAKOFF N; TOURAUD F; VARLET J

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2833603	A1	20030620	FR 200116322	A	20011217	200358 B
BR 200215142	A	20041123	BR 200215142	A	20021216	200502
			WO 2002FR4367	A	20021216	

TW 200304928 A 20031016 TW 2002136264 A 20021216 200557

Priority Applications (No Type Date): FR 200116322 A 20011217; FR 2002545 A 20020117

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2833603	A1		32	C08L-077/06	
BR 200215142	A			C08L-101/00	Based on patent WO 200351998
TW 200304928	A			C08L-077/00	

Abstract (Basic): FR 2833603 A1

NOVELTY - Functionalised, hyper-branched copolyamides are used as rheology modifiers in thermoplastic polymer compositions.

DETAILED DESCRIPTION - A thermoplastic polymer composition (TPC) comprising a thermoplastic polymer-based matrix (M) and rheology-modifying additive(s) (PAHB) consisting of functionalised, hyperbranched copolyamide(s) obtained by reaction of

(a) monomer(s) of formula A-R-Bf (I), possibly (b) difunctional spacer monomer(s) of formula A'-R'-B' (II) or the corresponding lactams, possibly (c) core monomer(s) of formula R1(B)n (III) and

(d) chain-regulating monomer(s) of formula R2-A (IV), at least 50% of the terminal groups in the copolyamide being functionalised by R2.

A, A', A=reactive polymer-forming groups;

B, B', B=polymer-forming groups which react with A, A' or A;

R, R'=hydrocarbon units, optionally with hetero-atoms;

f=at least 2, preferably 2-10;

R1, R2=optionally substituted hydrocarbon groups such as silicone, linear or branched alkyl, aryl, alkylaryl, aralkyl or cycloaliphatic groups (optionally unsaturated and/or with hetero-atoms);

n=1 or more, preferably 1-100

An INDEPENDENT CLAIM is also included for articles obtained by

forming TPC, preferably by moulding, compression moulding, injection blow moulding, extrusion blow moulding, extrusion or spinning.

USE - Functionalised hyperbranched copolyamides (as described) are used as rheology modifiers for thermoplastic polymer matrices (claimed). Polymers modified with these copolyamides are used e.g. for the production of moulded articles, yarn, fibres, film and filaments.

ADVANTAGE - Functionalised hyperbranched copolyamides enable the controlled modification of the rheological properties of thermoplastics (especially melt viscosity) without adverse effects on mechanical properties such as impact strength and without changing the chemical structure of the matrix or reducing its mol. wt. These copolyamides are also readily dispersible in the matrix polymer.

pp; 32 DwgNo 0/0

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Compositions: Compositions containing no PAHB additives which cause a reduction of 7% or more in the mol. wt. of the matrix (M) (using a specified method for mol. wt. determination, preferably carried out on the composition to be analysed and the reference composition, both extruded, solidified and granulated and possibly subjected to a quantitative fluidity test (Qf)). Preferred compositions: The composition contains 0.1-50 (preferably 1-20, especially 2-10) wt% PAHB. Other components include reinforcing materials and/or fillers such as glass, aramid, ceramic or carbon fibres, mineral fillers, fillers based on thermosets and powdered fillers such as talcum. Preferred Copolyamides: Hyperbranched copolyamides (PAHB) with an acid or amine end-group content of 0-25 meq/kg, containing monomers (III) with a mol ratio of  $(III)/(I+II+IV)$  = not more than 1/150, preferably not more than 1/100, especially not more than 1/50.

Preferred Matrix Polymers: Twenty-two polymer types listed, including e.g. polyolefins, polyesters, polyalkylene oxides, polyphenylene, polyvinyl acetates, polyvinyl halides, polyamides, polycarbonates, acrylic polymers, cellulose or its derivatives and thermoplastic copolymers.

Preferred polymers are (co)polyamides such as polyamide (PA) 6, 6.6, 4, 11, 12, 4-6, 6-10, 6-12, 6-36 and/or 12-12, especially PA 6 with a relative viscosity (1% in sulfuric acid at 25degreesC) of more than 3.5, preferably more than 3.8, or PA 6.6.

Preferred Articles: Moulded products, yarn, fibres, film or filaments obtained from TPC.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Monomers: Monomer (I) comprises 5-amino-isophthalic, 6-amino-undecanoic, 3-aminopimelic, aspartic, 3,5-diaminobenzoic and/or 3,4-diaminobenzoic acid;

(II) comprises epsilon-caprolactam and/or aminocaproic acid, p- or m-aminobenzoic acid, 11-amino-undecanoic acid, lauryl-lactam and/or the corresponding amino-acid and/or 12-aminododecanoic acid;

(III) comprises 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, 2,2,6,6-tetra-(beta-carboxyethyl)-cyclohexanone, 2,4,6-tri-(aminocaproic acid)-1,3,5-triazine and/or 4-aminoethyl-octane-1,8-diamine;

(IV) comprises n-hexadecylamine, n-octadecylamine, n-dodecylamine and/or benzylamine.

Title Terms: THERMOPLASTIC; POLYMER; COMPOSITION; PRODUCE; MOULD; PRODUCT; FILM; FIBRE; CONTAIN; FUNCTION; HYPER; BRANCH; RHEOLOGICAL; MODIFIED  
Derwent Class: A23; F01

International Patent Class (Main): C08L-077/00; C08L-077/06; C08L-101/00  
International Patent Class (Additional): C08G-069/06; C08G-083/00;

C08J-005/18; C08L-077/06; C08L-077-00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-F01B2; A08-M06; A11-B01; F01-D

Polymer Indexing (PS):

<01>

- \*001\* 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; S9999 S1434;  
S9999 S1285-R; S9999 S1070-R; H0317; P1150
- \*002\* 018; H0317; P0839-R F41 D01 D63; S9999 S1434; S9999 S1285-R; S9999  
S1070-R
- \*003\* 018; G1558-R D01 F47; H0317; S9999 S1434; S9999 S1285-R; S9999  
S1070-R; P0975-R P0964 F34 D01 D10; P0055; H0000; H0011-R
- \*004\* 018; H0317; S9999 S1434; S9999 S1285-R; S9999 S1070-R; P0088-R
- \*005\* 018; H0317; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; S9999 S1434; S9999 S1285-R  
; S9999 S1070-R
- \*006\* 018; G3634-R D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D76 F24 F34 H0293  
P0599 G3623; H0317; S9999 S1285-R; S9999 S1070-R; S9999 S1434
- \*007\* 018; G0544-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 7A; R00835 G0566  
G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; H0317; H0000;  
H0011-R; S9999 S1434; S9999 S1285-R; S9999 S1070-R
- \*008\* 018; P0635-R F70 D01; H0317; S9999 S1434; S9999 S1285-R; S9999  
S1070-R
- \*009\* 018; ND04; N9999 N6440-R; N9999 N6462 N6440; N9999 N6484-R N6440;  
N9999 N6451 N6440; N9999 N5970-R; N9999 N6962-R; B9999 B3554-R;  
B9999 B3747-R; B9999 B4091-R B3838 B3747; B9999 B4159 B4091 B3838  
B3747; B9999 B4148 B4091 B3838 B3747; B9999 B4046 B3930 B3838 B3747
- \*010\* 018; A999 A691-R

<02>

- \*001\* 018; D11 D10 D18-R D10-R D13-R D12 D22-R F86 F87; A999 A691-R; A999  
A782; P0635-R F70 D01; H0011-R
- \*002\* 018; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B3430 B3372

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

---

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 833 603**

②① N° d'enregistrement national : **01 16322**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 08 L 77/06, C 08 G 69/06, C 08 J 5/18 // (C 08 L 77/06, 77:00)

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 17.12.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 20.06.03 Bulletin 03/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIANYL Société en nom collectif — FR.

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ COMPOSITION POLYMERE THERMOPLASTIQUE COMPRENANT UN COPOLYAMIDE HYPERBRANCHE, ET ARTICLES REALISES A PARTIR DE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention concerne des compositions thermoplastiques comprenant une matrice polymère et un additif modificateur du comportement rhéologique de la matrice à l'état fondu.

Le but est de trouver un additif de préférence non réactif, dispersible dans la matrice et apte à procurer un bon compromis propriétés rhéologiques/ propriétés mécaniques.

Selon l'invention, l'additif est un polyamide hyperbranché fonctionnalisé (PAHB) par des radicaux R<sup>c</sup> de type: hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ ou un ou plusieurs hétéroatomes.

Sont exclus les PAHB entraînant dans la composition une diminution de la masse molaire de la matrice M supérieure ou égale à 7% par rapport à une composition témoin comportant une matrice M et exempte d'additif (s) PAHB,, la mesure de masse étant de préférence effectuée selon un protocole P déterminé.

Applications: moulage, extrusion, plastiques techniques, composites, fils et fibres.

FR 2 833 603 - A1



**Composition polymère thermoplastique comprenant un copolyamide hyperbranché,  
et articles réalisés à partir de cette composition**

Le domaine de l'invention est celui des compositions polymères thermoplastiques  
5 comprenant une matrice polymère thermoplastique et au moins un additif modificateur du  
comportement rhéologique.

Au sens du présent exposé, le terme "polymère" désigne aussi bien un  
homopolymère qu'un copolymère.

Les polymères thermoplastiques sont des matières premières susceptibles d'être  
10 transformées par moulage, moulage par injection, injection soufflage, extrusion,  
extrusion/soufflage ou filage, notamment en de multiples articles tels que des pièces (par  
exemple pour carrosserie) soufflées, extrudées, ou moulées, des fils, des fibres ou des  
films...

Il existe au moins deux contraintes majeures dans toutes ces filières de  
15 transformation de polymère thermoplastique.

La première de ces contraintes est que les polymères thermoplastiques mis en  
oeuvre doivent être caractérisés, à l'état fondu, par une viscosité ou un comportement  
rhéologique compatible avec les procédés de mise en forme sus-visés. Ces polymères  
thermoplastiques doivent être suffisamment fluides lorsqu'ils sont en fusion, pour pouvoir  
20 être acheminés et manipulés aisément et rapidement dans certaines machines de mise en  
forme.

L'autre contrainte qui pèse sur les compositions polymères thermoplastiques est  
liée aux qualités mécaniques qu'ils doivent présenter après avoir été fondus, mis en forme  
et durcis par refroidissement. Ces qualités mécaniques sont notamment la résistance aux  
25 chocs, le module en flexion, la contrainte à la rupture en flexion, entre autres.

D'ailleurs, il est courant, pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères  
thermoplastiques, de leur adjoindre des charges (fibres ou fils) de renfort, par exemple,  
minérales, en verre, en carbone, pour former des matériaux composites.

L'un des problèmes techniques posés eu égard à ces deux contraintes :  
30 comportement rhéologique à l'état fondu et propriétés mécaniques du produit mis en forme  
et à l'état solidifié, est qu'elles sont a priori antinomiques.

En effet, pour diminuer la viscosité à l'état fondu, il est bien connu de sélectionner  
des polymères thermoplastiques ayant de faibles masses molaires. Mais ce gain en matière  
de rhéologie se fait au détriment des qualités mécaniques du polymère mis en forme et  
35 durci.

Pour tenter de corriger cela, il est également de pratique courante d'incorporer dans  
des matrices polymères thermoplastiques, divers additifs propres à modifier leur

comportement rhéologique à l'état fondu. Ces additifs sont d'autant plus utiles lorsque les polymères comprennent des charges de renfort.

Le dilemme auquel on est confronté avec ces additifs est qu'ils doivent être à la fois inertes ou non réactifs avec la matrice pour ne pas induire de modifications profondes de la structure chimique (par exemple réticulation), tout en étant dispersibles dans cette  
5 matrice pour lui apporter les fonctionnalités requises, de façon homogène.

Or, la première exigence de non réactivité aurait plutôt tendance à renvoyer vers des molécules d'additifs non compatibles avec celles de la matrice, tandis que la deuxième exigence de dispersibilité oriente plutôt l'homme de l'art vers des additifs de structure  
10 compatible à celle de la matrice.

Par ailleurs, les additifs modifiant la rhéologie doivent être en mesure d'améliorer la capacité du polymère thermoplastique et à être moulé, injecté ou extrudé.

S'agissant des polyamides auxquels on s'intéresse plus particulièrement dans le  
15 cadre de la présente invention, il a été proposé d'utiliser des copolyamides hyperbranchés à titre d'additifs modificateurs de la rhéologie dans des matrices polyamides thermoplastiques.

La demande de brevet français N°2 793 252 décrit des copolyamides  
20 hyperbranchés (PAHB) par exemple du type de ceux à terminaisons acide carboxylique, obtenus par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (BTC) : molécule coeur de type  $R^1-B''_3$ , avec  $B'' = COOH$ , de l'acide 5-aminoisophtalique (AIPA) : molécule de branchement de type  $A-R-B_2$ , avec  $A = NH_2$  et  $B = COOH$  et de l' $\epsilon$ -caprolactame (CL) : espaceur de type  $A'-R'-B'$  avec  $A' = NH_2$  et  $B' = COOH$ .

25 Les PAHB ont généralement une taille variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres.

Ces polyamides hyperbranchés peuvent être fonctionnalisés notamment par des chaînes grasses ou des chaînes hydrophobes et/ou hydrophiles, aux fins d'être utilisés par exemple  
30 comme agent modificateur de propriétés de surface du polyamide, pour des polymères linéaires ou branchés, de préférence des polyamides. Ces fonctionnalités peuvent être apportées sur le polyamide hyperbranché en faisant intervenir dans la copolycondensation en phase fondue, un monomère stoppeur de chaînes de type  $R'''-A$ .

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention  
35 est de proposer un additif modificateur du comportement rhéologique de polymères thermoplastiques qui soit :

- apte à permettre la modification contrôlée des propriétés rhéologiques de la composition thermoplastique, en particulier la viscosité à l'état fondu (fluidification), et ce sans porter atteinte aux propriétés mécaniques du polymère thermoplastique mis en forme et durci (résistance aux chocs),
- 5       - de préférence non réactif vis-à-vis de la matrice thermoplastique, avantageusement en polyamide, c'est à dire non susceptible d'entraîner des modifications de structure chimique sur la matrice thermoplastique, se traduisant par exemple par des diminutions de la masse molaire de la matrice,
- de préférence aisément dispersible dans cette matrice.

10

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition polymère thermoplastique comprenant une matrice thermoplastique et au moins un additif choisi parmi les modificateurs du comportement rhéologique à l'état fondu, de telle sorte que la composition ait une fluidité à l'état fondu adaptée aux opérations de moulage et d'injection (remplissage complet du moule), sans porter atteinte aux propriétés mécaniques, et en particulier à la résistance aux chocs.

15

Un autre objectif de la présente invention est de fournir une composition polymère thermoplastique adaptée aux différentes techniques de mise en forme à l'état fondu : moulage par injection, injection/soufflage, extrusion/soufflage, filmage, extrusion, filage, ayant par ailleurs une haute résistance mécanique et éventuellement une bonne transparence (faible cristallinité).

20

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition polymère thermoplastique ayant les qualités rhéologiques (à l'état fondu) et mécaniques requises dans l'industrie de transformation du plastique, sans que l'adjuvantation réalisée pour l'amélioration de ces propriétés ne soit trop coûteuse et perturbe les autres propriétés des thermoplastiques.

25

Un autre objectif de l'invention est de fournir un additif PAHB modificateur du comportement rhéologique apte à modifier de façon contrôlée et optimisée le comportement rhéologique à l'état fondu de compositions polymères thermoplastiques.

30

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des articles obtenus par transformation (moulage, moulage par injection, injection/soufflage, extrusion/soufflage, extrusion ou filage) de la composition telle que définie dans les objectifs ci-dessus.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui découle de la sélection judicieuse et avantageuse que les inventeurs ont eu le mérite de faire, en retenant comme additif modificateur du comportement rhéologique à l'état fondu des PAHB spécifiques.

35

D'où il s'ensuit que la présente invention concerne en premier lieu une composition polymère thermoplastique caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une matrice M à base d'au moins un polymère thermoplastique,
- et au moins un additif PAHB modificateur du comportement rhéologique comportant au moins un copolyamide :

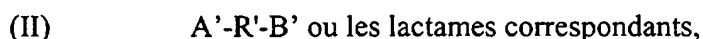
- fonctionnalisé,
- hyperbranché du type de ceux obtenus par réaction entre :

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



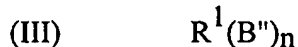
dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère :  $f \geq 2$ , de préférence  $2 \leq f \leq 10$  ;

- éventuellement au moins un monomère d'espacement bifonctionnel de formule (II) suivante :



dans laquelle A', B', R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R dans la formule (I) ;

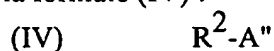
- éventuellement au moins un monomère "cœur" de formule (III) :



\* dans laquelle :

- \*  $R^1$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- \* B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;
- \*  $n \geq 1$ , de préférence  $1 \leq n \leq 100$

- et au moins un monomère de fonctionnalisation "limiteur de chaîne" répondant à la formule (IV) :





dans laquelle :

- ♦  $R^2$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes,
- ♦ et  $A''$  est une fonction réactive de même nature que  $A$  ou  $A'$  ;

- au moins 50% des groupements terminaux de ce copolyamide hyperbranché sont fonctionnalisés par  $R^2$ .

De préférence, la composition selon l'invention est exempte d'additifs PAHB entraînant une diminution de la masse molaire de la matrice  $M$  supérieure ou égale à 7% par rapport à une composition témoin comprenant la même matrice  $M$  non additivée par du PAHB, la mesure de masse molaire étant effectuée selon un protocole  $P$  déterminé. Le détail du protocole  $P$  de mesure de la masse molaire est donné dans les exemples ci-après.

Conformément à l'invention, l'additif PAHB fonctionnalisé a donc pour caractéristique essentielle avantageuse, une aptitude à modifier le comportement rhéologique d'une matrice polymère thermoplastique, sans porter atteinte à son intégrité structurale, et en particulier sans diminuer de manière conséquente sa masse molaire. Cela signifie que l'additif ne semble pas réagir avec la matrice.

Selon la présente invention, la masse molaire est définie comme le maximum de la distribution des masses molaires de la matrice polyamide additionnée de PAHB fonctionnalisé, en équivalent Polystyrène, par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC), en détection par réfractométrie, comme cela est défini dans le protocole  $P$  donné en détail ci-après.

La mesure de masse molaire est effectuée sur la composition à analyser et sur la composition témoin, extrudées, solidifiées puis éventuellement mis sous forme de granulés.

Le protocole  $P$  susvisé de mesure de masse molaire de la matrice  $M$  dans une composition à analyser et dans une composition témoin, fait intervenir une extrusion, qui conduit à la production de joncs. Les joncs (préalablement découpés en granulés) sont ensuite soumis à la détermination de masse molaire proprement dite. Ce protocole  $P$  de mesure de masse molaire des compositions selon l'invention et des compositions témoin, est le suivant :

### 1/ Compositions matrice M/PAHB fonctionnalisé

La matrice M en (co)polyamide et le PAHB fonctionnalisé se présentent sous forme broyée ou concassée en poudre, paillettes ou granulés, et sont ensuite prémélangés.

Le mélange est introduit dans une extrudeuse bi-vis.

- 5 Ce mélange est fondu dans l'extrudeuse à une température Q d'environ 30°C supérieure à la température de fusion  $Q_{\text{fusion}}$  de la matrice M.

L'homogénéisation de M / PAHB est ainsi réalisée pendant 5 min et on recueille en sortie d'extrudeuse des joncs mis ensuite sous forme de granulés.

- 10 La mesure de masse molaire proprement dite est réalisée sur les granulés par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le dichlorométhane après dérivatisation du polyamide par l'anhydride trifluoroacétique, par rapport à des étalons de polystyrène. La technique de détection utilisée est la réfractométrie.

### 2/ Compositions témoins matrice M sans additif PAHB

- 15 Pour chaque composition M/PAHB donnée, on procède à une mesure de masse molaire de la même matrice M sur une composition comprenant la matrice M sans additif PAHB.

La méthode est effectuée sur des granulés de copolyamide M obtenus de la même façon que celle indiquée au point 1 supra, à la différence près que les granulés ne contiennent pas d'additif PAHB.

20

S'agissant de la composition M + PAHB fonctionnalisé de l'invention, il peut être noté que l'extrusion constitue un moyen, parmi d'autres, de mélange à l'état fondu des constituants M et PAHB fonctionnalisé.

- 25 Le radical  $R^2$  de fonctionnalisation du PAHB est, de préférence, non réactif avec la matrice et, de manière tout à fait surprenante et inattendue, induit une fluidification de la composition à l'état fondu tout à fait significative. En effet, les gains obtenus à cet égard sont particulièrement importants puisqu'ils peuvent être par exemple d'au moins 10 à 50 %, sans que cela n'altère les propriétés mécaniques, et en particulier la résistance aux  
30 chocs du thermoplastique.

Le compromis fluidité/résistance aux chocs atteint est tout à fait intéressant.

L'additif PAHB fonctionnalisé mis en oeuvre conformément à l'invention est facile à mettre en oeuvre et économique.

- 35 Selon une disposition préférée de l'invention, l'additif PAHB fonctionnalisé de la composition est caractérisé en ce que :

les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprennent chacune :

- i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;
  - ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;
  - iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;
  - 5 iv. et/ou au moins un radical arylaliphatique ;  
ces radicaux (i), (ii), (iii), (iv) pouvant éventuellement être substitués  
et/ou comporter des hétéroatomes ;
- A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;
- 10 B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

Ainsi, les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' plus spécialement retenues sont celles appartenant au groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

15

Par fonction carboxylique, on entend au sens de l'invention, toute fonction acide COOH ou dérivé, notamment du type ester ou anhydride, halogénure (chlorure) d'acide.

Avantageusement, le PAHB modificateur du comportement rhéologique dans la composition selon l'invention peut être constitué d'un mélange de plusieurs monomères (I) différents, de plusieurs monomères (II) différents, et/ou de plusieurs monomères (IV) de fonctionnalisation différents.

20

Les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle.

Selon une modalité avantageuse de l'invention, les monomères espaceurs (II), les monomères (IV) limiteurs de chaîne, et/ou les monomères (III) de type "coeur" peuvent être sous forme d'oligomères.

25

De préférence,  $f = 2$  de sorte que le monomère (I) est trifonctionnel : A-R-B<sub>2</sub>; A = fonction amine, B = fonction carboxylique et R = radical aromatique.

Par ailleurs, il est préférable que l'additif PAHB fonctionnalisé se caractérise par un rapport molaire III / I + II + IV se définissant comme suit :

30

$$\text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/150$$

et de préférence

$$\text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/100$$

et plus préférentiellement encore

$$\text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/50$$

Selon une particularité de l'invention, l'additif PAHB fonctionnalisé utilisé est, par exemple :

35

- soit "petit" (de faible masse), c'est-à-dire caractérisé par un ratio:

$$1/10 \leq \text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/40,$$

- soit "gros" (de forte masse), c'est à dire caractérisé par un ratio:  

$$1/50 \leq \text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/90.$$

Suivant une variante avantageuse, le radical R<sup>2</sup> de fonctionnalisation du PAHB est  
 5 choisi parmi les alkyles linéaires comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence  
 de 10 à 20 atomes de carbone, ou les aryles polycondensés ou non, les arylalkyles ou les  
 alkylaryles.

En pratique, et sans que cela ne soit limitatif pour le PAHB fonctionnalisé :

- le monomère (I) est choisi dans le groupe comprenant :  
 10
  - l'acide 5-amino-isophtalique,
  - l'acide 6-amino-undécadioïque,
  - le diacide 3-aminopimélique,
  - l'acide aspartique,
  - l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
  - 15
    - l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
    - et leurs mélanges ;
- le monomère bifonctionnel de formule (II) est choisi dans le groupe  
 comprenant :  
 20
  - l' $\epsilon$ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque,
  - l'acide para ou métaaminobenzoïque,
  - l'acide amino-11-undécanoïque,
  - le lauryllactame et/ou l'acide correspondant,
  - l'acide amino-12-dodécanoïque
  - 25
    - et leurs mélanges ;
- le monomère "cœur" (III) est choisi dans le groupe comprenant :  
 30
  - l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique,
  - la 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone,
  - la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine,
  - la 4-aminoéthyl-1,8-octanediamine,
  - et leurs mélanges ;
- le monomère de fonctionnalisation "limiteur de chaîne" (IV) est choisi dans le  
 groupe comprenant :  
 35
  - la n-hexadécylamine,
  - la n-octadécylamine,
  - la n-dodécylamine,

- la benzylamine,
- et leurs mélanges.

Pour plus de détails sur ce PAHB, on se référera à la demande de brevet français  
 5 N°2 793 252, aussi bien pour ce qui concerne les aspects structurels que les méthodes d'obtention de ce PAHB fonctionnalisé.

S'agissant des monomères (I), (II) et éventuellement (III), on mentionnera respectivement l'acide 5-aminoisophtalique (AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>), le caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B) et l'acide  
 10 1,3,5-benzène tricarboxylique (BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH).

Sur le plan quantitatif, il est préférable dans le cadre de l'invention, que l'additif comportant le copolymère hyperbranché soit présent à raison de (en % en poids sec par rapport à la masse totale de la composition) :

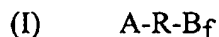
	0,1 à 50
15 de préférence	1 à 20
et plus préférentiellement encore	2 à 10.

De plus, il s'est avéré particulièrement intéressant que le PAHB fonctionnalisé et utilisé comme additif modificateur du comportement rhéologique dans la composition  
 20 selon l'invention, soit un PAHB dont la teneur en groupements terminaux acide ou amine (GT) (exprimé en méq/kg) comprise entre 0 et 100, de préférence entre 0 et 50, et plus préférentiellement encore entre 0 et 25.

La fabrication d'un copolyamide hyperbranché fonctionnalisé du type de celui visé  
 25 ci-dessus, à savoir :

- constitué par une ou plusieurs structures arborescentes fonctionnalisée(s), par l'intermédiaire de monomères (IV) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,
- et du type de ceux obtenus par réaction entre :

30 ♦ au moins un monomère de formule (I) suivante :

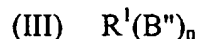


dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée  
 35 comportant éventuellement des hétéroatomes, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère :  $f \geq 2$ , de préférence  $2 \leq f \leq 10$  ;

- ♦ éventuellement au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :

(II)  $A'-R'-B'$  ou les lactames correspondants, dans laquelle  $A'$ ,  $B'$ ,  $R'$  ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour  $A$ ,  $B$ ,  $R$  dans la formule (I) ;

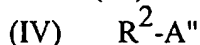
- ♦ éventuellement au moins un monomère "cœur" de formule (III) :



dans laquelle :

- $R^1$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- $B''$  est une fonction réactive de même nature que  $B$  ou  $B'$  ;
- $n \geq 1$ , de préférence  $1 \leq n \leq 100$

- ♦ et au moins un monomère de fonctionnalisation "limiteur de chaîne" répondant à la formule (IV) :



dans laquelle :

- $R^2$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes ;
- et  $A''$  est une fonction réactive de même nature que  $A$  ou  $A'$  ;

est réalisée par polycondensation en phase fondue entre des monomères (I), éventuellement des monomères (II), qui réagissent également entre eux et avec des monomères (IV) de fonctionnalisation, et éventuellement avec des monomères (III).

La polymérisation par copolycondensation s'effectue par exemple, dans des conditions et selon un mode opératoire équivalent à ceux utilisés pour la fabrication de polyamides linéaires, par exemple à partir de monomères (II).

Concernant le constituant essentiel sur le plan quantitatif de la composition selon l'invention, à savoir la matrice thermoplastique, le ou les (co)polymère(s) thermoplastique(s) constituant la matrice est (sont) choisis dans le groupe comprenant :

les polyoléfines, les polyesters, les polyoxydes d'alkylène, les polyoxyalkylènes, les polyhalogénoalkylènes, les poly(alkylène-phtalate ou téréphtalate), les poly(phény ou phénylène), poly(oxyde ou sulfure de phénylène), les acétates de polyvinyle, les alcools

polyvinyliques, les halogénures de polyvinyle, les halogénures de polyvinylidène, les polyvinyles nitriles, les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les polyacrylates ou méthacrylates, les polymères naturels que sont la cellulose et ses dérivés, les polymères synthétiques tels que  
 5 les élastomères synthétiques, ou les copolymères thermoplastiques comprenant au moins un monomère identique à l'un quelconque des monomères inclus dans les polymères sus-mentionnés, ainsi que les mélanges et/ou les alliages de tous ces (co)polymères.

Pour préciser les choses, on peut indiquer que la matrice peut être constituée d'au  
 10 moins l'un des polymères ou copolymères suivants :

Le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène-acide acrylique, les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères méthacrylate de méthyle -styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères (méth)acrylate-butadiène-styrène (ABS), et les polymères de la même  
 15 famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille ; les ionomères : les poly(épichlorohydrine) ; les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le  
 20 pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate et les composés de la même famille ; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-  
 25 hydroxyphényl) propane et de la 4,4'dichlorodiphényl sulfone ; les résines furane comme le poly(furane) ; les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrat de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille ; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille ; les mélanges d'au moins deux des  
 30 polymères précédents.

Avantageusement, la matrice M polymère thermoplastique est en polyester, tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène téréphtalate (PPT), le polybutylène téréphtalate (PBT), leurs copolymères et mélanges.

35 De manière plus préférée encore, le ou les polymère(s) thermoplastique(s) est sélectionné dans le groupe de (co)polyamides comprenant : le Nylon 6, le Nylon 6.6, le

Nylon 4, le Nylon 11, le Nylon 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.

Comme autres polymères préférés de l'invention, on peut citer les polyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation  
5 entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères.

10 Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

15 Conformément à un mode préféré de réalisation de l'invention, le ou les (co)polymère(s) thermoplastique(s) est (sont) un polyamide 6.6.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le ou (les) polymère(s) thermoplastique(s) est un polyamide 6, dont la viscosité relative, mesurée à 25°C à une  
20 concentration de 0,01 g/ml dans une solution d'acide sulfurique à 96%, est supérieure à 3,5, de préférence supérieure à 3,8.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, la matrice (M) polymère de la composition est constituée par un mélange et/ou alliage d'un polyamide avec un ou plusieurs autres polymères, de préférence polyamides ou copolyamides.

25 Un mélange et/ou alliage de (co)polyamide avec au moins un polymère du type polyoxyde de propylène (PPO), polychlorure de vinyle (PVC), polyacrylo-butadiène-styrène (ABS), est également envisageable.

Pour améliorer les propriétés mécaniques de la composition selon l'invention, il peut être avantageux de lui adjoindre au moins une charge de renfort et/ou de remplissage  
30 choisie dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que les fibres de verre, d'aramide, de céramique ou de carbone, les charges minérales telles que les argiles, le kaolin, ou des nanoparticules renforçantes ou en matière thermo-durcissable, et les charges en poudre telles que le talc.

Le taux d'incorporation en charge de renfort est conforme aux standards dans le  
35 domaine des matériaux composites. Il peut s'agir par exemple d'un taux de charge de 1 à 90 %, de préférence de 10 à 60 %, et plus spécifiquement de 50 %.



Les additifs PAHB peuvent en outre être associés à d'autres additifs de renfort tels que des modificateurs de la résilience comme des élastomères éventuellement greffés.

Naturellement, la composition selon l'invention peut également contenir tous autres additifs ou adjuvants appropriés, par exemple des charges de remplissage ( $\text{SiO}_2$ ),  
5 des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants ( $\text{TiO}_2$ ), des lubrifiants, des plastifiants, des composés utiles pour la catalyse de la synthèse de la matrice polymère, des antioxydants, des antistatiques, des pigments, des colorants, des additifs d'aide au moulage ou des tensioactifs. Cette liste n'a aucun caractère limitatif.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme matière première  
10 dans le domaine des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles moulés par injection ou par injection/soufflage, extrudés par extrusion classique ou par extrusion soufflage, ou de films.

Les compositions selon l'invention peuvent également être mises sous forme de fils, fibres, filaments par filage en fondu.

15 L'additif PAHB fonctionnalisé de l'invention est introduit dans la matrice polymère thermoplastique, de préférence polyamide.

Pour ce faire, on peut avoir recours à toutes méthodes connues d'introduction de particules dans une matrice.

Une première méthode pourrait consister à mélanger le PAHB fonctionnalisé dans  
20 de la matrice fondue, et éventuellement à soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un tel dispositif est généralement disposé en amont des moyens de mise en forme de la matière plastique fondue (moulage, extrusion, filage). Selon un mode de réalisation usuel, on extrude ce mélange sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en  
25 granulés. Les pièces moulées sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans des dispositifs de moulage, d'injection, d'extrusion ou filage appropriés.

Dans le cas de la fabrication de fils, fibres et filaments, la composition obtenue en sortie d'extrudeuse alimente éventuellement directement une installation de filage.

30 Une deuxième méthode peut être celle qui consiste à mélanger le PAHB aux monomères, dans le milieu de polymérisation de la matrice thermoplastique ou au cours de la polymérisation.

Selon une variante, on pourrait mélanger à la matrice fondue, un mélange concentré d'une résine et de PAHB fonctionnalisé, préparé par exemple selon l'une des  
35 méthodes décrites précédemment.

Suivant un autre de ses aspects, la présente invention vise les articles obtenus par mise en forme, de préférence, par moulage, moulage par injection, injection/soufflage,

extrusion, extrusion/soufflage ou filage, de l'une des compositions polymères additivées PAHB et telles que définies ci-dessus.

Ces articles peuvent être des fils, des fibres, des films, ou des filaments.

Il peut s'agir aussi d'articles moulés à partir de la composition selon l'invention  
5 comprenant du polyamide, du PAHB tel que défini ci-dessus, et éventuellement des fibres de renfort (verre).

L'invention a également pour objet l'utilisation à titre d'agent modificateur du comportement rhéologique d'une matrice polymère thermoplastique, du copolyamide  
10 hyperbranché fonctionnalisé tel que défini supra.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-après, uniquement à titre d'illustration.

15

### EXEMPLES

Exemples 1 à 5 : Synthèse de PAHB à base de BTC/AIPA/CL/Alkyle C<sub>16</sub> ou C<sub>18</sub> (exemple 5)

20 Exemple 6 : Caractérisation des PAHB des exemples 1 à 4.

Exemple 7 : Préparation de compositions selon l'invention à base de polyamide PA 6.6, de fibres de verre, et de PAHB alkylés selon les exemples 1 à 3, à divers taux d'incorporation.

Exemple 8 : Préparation de composition selon l'invention sans fibres de verre à base de PA 6.6, de PAHB des exemples 1 et 2 selon deux taux d'incorporation.

25 Exemple 9 : Evaluation des caractéristiques rhéologiques et mécaniques des compositions des exemples 7 et 8.

Exemple 10 : Mesure des valeurs des diminutions de pression de pack (tête de filière) lors du filage des compositions M/PAHB fonctionnalisé des exemples 2 et 4

### 30 Description des Figures :

La Figure 1 annexée est un histogramme de la variation du gain en longueur spirale pour les compositions PA6.6 + 50 % fibres de verre + PAHB/C<sub>16</sub> du Tableau II.

La Figure 2 donne un histogramme de gains en longueur spirale pour les compositions PA6.6 + PAHB/C<sub>16</sub> du Tableau III.

35 La Figure 3 rend compte du compromis fluidité/résistance aux chocs en donnant la résistance aux chocs en fonction de la longueur spirale pour les compositions du Tableau II. La légende de la figure 3 est la suivante :

- ◆ : témoin PA6.6 + 50%FV ;
- : PA6.6 + 50%FV + 2% PAHB/C<sub>16</sub> ex.1 ;
- : PA6.6 + 50%FV + 5% PAHB/C<sub>16</sub> ex.1 ;
- : PA6.6 + 50%FV + 2% PAHB/C<sub>16</sub> ex.2 ;
- 5 ● : PA6.6 + 50%FV + 5% PAHB/C<sub>16</sub> ex.2 ;
- Δ : PA6.6 + 50%FV + 2% PAHB/C<sub>16</sub> ex.3 ;
- : PA6.6 + 50%FV + 5% PAHB/C<sub>16</sub> ex.3

10

**Exemple 1 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons hexadécylamide par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>), de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B) et de la n-hexadécylamine (noté C<sub>16</sub>, bloqueur alkyle de type R'''-A). La composition globale respective est de 1/25/25/28 en BTC/AIPA/CL/C<sub>16</sub>, (III / I + II + IV = 1/78)**

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans un autoclave de 7,5 l utilisé couramment pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

20 Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur préchauffé à 70°C et sous agitation à 80t/min. On introduit successivement dans le réacteur 1685,0 g d'hexadécylamine fondue à 90% de pureté (6,28 mol), 634,6 g d'ε-caprolactame (5,61 mol), 1015,8 g d'acide 5-aminoisophtalique (5,61 mol), 47,1 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,22 mol) et 6,0 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de 25 mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

Après 30 minutes sous agitation à 260°C, le réacteur est mis sous vide progressif sur 60 min. Le vide minimal est alors maintenu pendant 30 min supplémentaires. 229,5 g de distillat sont récupérés.

30 En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé à 260°C dans un seau en inox. Le produit est alors refroidi dans la carboglace sous un courant d'azote. 2900g de polymère sont recueillis.

35 Le copolyamide hyperbranché obtenu est vitreux et peut facilement être concassé en paillettes ou broyé.

**Exemple 2 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons hexadécylamide par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>), de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B) et de la n-hexadécylamine (noté C<sub>16</sub>, bloqueur alkyle de type R'''-A). La composition globale respective est de 1/6/6/9 en BTC/AIPA/CL/C<sub>16</sub>, (III / I + II + IV = 1/21)**

Le montage et le mode opératoire mis en œuvre sont strictement identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

Sont chargés successivement dans le réacteur préchauffé à 70°C : 1867,4 g d'hexadécylamine fondue à 90% de pureté (6,96 mol), 525,1 g d'ε-caprolactame (4,64 mol), 840,6 g d'acide 5-aminoisophtalique (4,64 mol), 162,5 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,77 mol) et 6,1 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux.

Après 30 minutes sous agitation à 260°C, le réacteur est mis sous vide pour parfaire la polycondensation. 155,2g de distillat sont recueillis.

En fin de cycle, le polymère est expulsé par la vanne de fond à 260°C dans un bécher inox, puis refroidi dans la carboglace sous un courant d'azote. 2946g de polymère sont recueillis.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est vitreux.

**Exemple 3 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons hexadécylamide par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>), de l'ε-caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B) et de la n-hexadécylamine (noté C<sub>16</sub>, bloqueur alkyle de type R'''-A). La composition globale respective est de 1/20/40/23 en BTC/AIPA/CL/C<sub>16</sub>, (III / I + II + IV = 1/83)**

Le montage et le mode opératoire mis en œuvre sont strictement identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

Sont chargés successivement dans le réacteur préchauffé à 70°C : 1408,9 g d'hexadécylamine fondue à 90% de pureté (5,25 mol), 1033,5 g d'ε-caprolactame (9,13 mol), 827,2 g d'acide 5-aminoisophtalique (4,57 mol), 48,0 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,23 mol) et 6,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux.

Le réacteur est agité et chauffé comme dans l'exemple 1. 193,4 g de distillat sont recueillis.

En fin de cycle, le polymère est coulé dans un b cher inox, puis refroidi dans la carboglace sous un courant d'azote. 2837,5 g de polymère sont recueillis.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est vitreux.

- 5 **Exemple 4 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché   terminaisons hexadécylamide par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>), de l' -caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B) et de la n-**  
 10 **hexadécylamine (noté C<sub>16</sub>, bloqueur alkyle de type R'''-A). La composition globale respective est de 1/5/10/8 en BTC/AIPA/CL/C<sub>16</sub>, (III / I + II + IV = 1/23)**

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans un autoclave de 1,0 l utilisé couramment en laboratoire pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

- 15 Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur à 20 C. On introduit successivement dans le réacteur 190,4 g d'hexadécylamine solide à 90% de pureté (0,71 mol), 100,4 g d' -caprolactame (0,89 mol), 80,4 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,44 mol), 18,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,09 mol) et 0,76 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux.

- 20 Après 63 minutes sous agitation à 260 C, le réacteur est mis sous vide progressif sur 61 min. Le vide minimal atteint est de 1 à 2 mBar et est alors maintenu pendant 30 min supplémentaires. 8 ml environ de distillat sont recueillis.

- En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. La vanne de fond est progressivement ouverte et le polymère est coulé dans un  
 25 b cher en inox. Le produit est alors refroidi dans la carboglace sous un courant d'azote. 339 g de polymère sont recueillis, incluant les prélèvements en cours de synthèse.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est vitreux.

- Exemple 5 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché   terminaisons**  
 30 **Octad cylamide par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B<sub>3</sub>, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub>), de l' -caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B) et de la n-Octadécylamine (noté C<sub>18</sub>, bloqueur alkyle de type R'''-A). La composition globale**  
 35 **respective est de 1/6/6/9 en BTC/AIPA/CL/C<sub>18</sub>, (III / I + II + IV = 1/21)**

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans un autoclave en verre de 0,5 l utilisé couramment en laboratoire pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Sont chargés successivement dans le réacteur à 90°C : 122,0 g d'Octadécylamine  
5 en pastilles à 90% de pureté (0,41 mol), 30,9 g d' $\epsilon$ -caprolactame (0,27 mol), 49,4 g  
d'acide 5-aminoisophtalique (0,27 mol), 9,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,05  
mol) et 0,25 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux.

La température est maintenue à 260°C sous agitation pendant 60 minutes. Le  
réacteur est alors mis sous vide progressif sur 38 min. Le vide minimal atteint est de 5  
10 mBar et est ensuite maintenu pendant 65 min supplémentaires. 12.5 g de distillat sont  
recueillis.

En fin de cycle, le polymère est refroidi dans le réacteur sous un courant d'azote.  
157,9 g de polymère sont recueillis (sans tenir compte des prélèvements en cours). Le  
copolyamide hyperbranché est vitreux et peut facilement être concassé en paillettes ou  
15 broyé.

**Exemple 6 : Caractérisation de polyamides hyperbranchés à terminaisons alkyle  
avec différents rapports A-R'-B<sub>2</sub> / A-R''-B et différentes masses molaires**

Différents polymères hyperbranchés sont synthétisés selon les protocoles décrits  
20 dans les exemples 1 à 4. Dans tous les cas, le monomère A-R''-B est l' $\epsilon$ -caprolactame et  
celui A-R'-B<sub>2</sub>, l'acide 5-amino isophtalique.

Les teneurs en groupements terminaux acide et amine sont dosées par  
potentiométrie. Les masses molaires sont déterminées par chromatographie par  
perméation de gel (GPC) dans la DiMéthyl Acétamide, par rapport à des étalons de  
25 polystyrène, puis par détection par réfractométrie RI.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

N°	Composition	Ratio	Mn théorique	GTA	GTC	Mn	Mw	Mz	IP
	BTC / AIPA / CL / C16	AR'B 2 / AR"B	(g/mol)	(méq/Kg)	(méq/Kg)	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	
1	1 / 25 / 25 / 28	1/1	13375	2,4 ± 0,6	20,4 ±1,6	6020	11240	17830	1,87
2	1 / 6 / 6 / 9	1/1	3879	3,1 ± 0,3	7,7 ± 1,8	4890	7750	11440	1,58
3	1 / 20 / 40 / 23	1/2	13139	3,7 ±0,4	35,7 ± 1,2	6780	13250	21600	1,95
4	1 / 5 / 10 / 8	1/2	3945	14,0 ± 0,5	15,5 ± 0,7	4860	7630	11280	1,57

Abréviations :

- 5        - BTC :            Acide benzène tricarboxylique ou trimésique  
           - AIPA :          Acide 5-Amino isophtalique  
           - CL :            ε-caprolactame  
           - C16 :            n-Hexadécylamine  
           - GTA :            Teneur en groupements terminaux amine  
 10       - GTC :            Teneur en groupements terminaux acide  
           - Mn, Mw, Mz : masses molaires moyennes en équivalent polystyrène  
           - IP :            indice de polymolécularité

15       Les analyses DSC de ces polyamides hyperbranchés montrent uniquement un pic de fusion large vers -4°C. Ce pic correspond aux segments alkyle et souligne la micro ségrégation de phase des motifs hydrophobes par rapport à ceux polyamide.

**Exemple 7 : préparation de mélanges de matrice polyamide PA 6.6 / fibres de verre / additif modificateur du comportement rhéologique PAHB alkylé C16**

20       Les PAHB des exemples 1, 2 et 3 sont grossièrement broyés et pré-mélangés dans les proportions désirées à des granulés de PA 6.6.

Le PA 6.6 se définit comme suit : indice de viscosité mesuré à 25°C dans l'acide formique à 90% (ISO 307) de 137, teneur en groupements terminaux amine de 53 meq/kg et teneur en groupements terminaux acide de 72 meq/kg.

Des compositions contenant 50 % en poids de fibres de verre (Owens Corning OCF180K) et une matrice PA 6.6 additivée par des quantités variables des PAHB des exemples 1, 2 et 3 sont réalisées par mélange à l'état fondu à une température de 280°C en extrudeuse bi-vis.

- 5            On prépare également un témoin constitué par une composition thermoplastique à base de PA 6.6 et de 50 % en poids de fibres de verre.

Les propriétés rhéologiques et mécaniques de ces compositions sont évaluées dans l'exemple 9.

10    **Exemple 8 : préparation de mélanges de matrice PA 6.6 + PAHB alkylé C16**

Le PA 6.6 utilisé est le même qu'à l'exemple 7 et les PAHB alkylés C16 sont ceux des exemples 2 et 1, à des taux de 5 et 10 % (seulement 10% pour l'exemple 1) en poids par rapport au total du mélange.

- 15            Les évaluations rhéologiques et mécaniques sont données dans l'exemple 9 ci-après.

**Exemple 9 : évaluation rhéologique et mécanique des compositions des exemples 7 et 8**

Les tests mis en oeuvre sont :

- 20            - Test spirale TS (fluidité à l'état fondu) de quantification de la fluidité des compositions selon l'invention et des compositions témoins :

- 25            Les granulés de composition M/PAHB ou de composition témoin M sont fondus puis injectés dans un moule en forme de spirale à section semi-circulaire d'épaisseur 2 mm et de diamètre 4 mm, dans une presse DEMAG H200-80 à une température de fourreau de 300°C, une température de moule de 80°C et avec une pression d'injection de 1500 bars. La durée d'injection est de 0,5 seconde. Le résultat est exprimé en longueur de moule remplie correctement par la composition. Les compositions évaluées dans ce test ont toutes un taux d'humidité avant moulage équivalent à 0,1% près par rapport à la matrice.

- 30            - Tests mécaniques :

Les caractéristiques mécaniques sont évaluées par des tests de choc sans entaille (ISO 179/1eU), choc avec entaille (ISO 179/1eA), module en flexion ISO 178, contrainte rupture en flexion ISO 178 et température de fléchissement sous charge (HDT) ISO 75Ae. Les résultats sont donnés dans les tableaux II et III ci-après.



**TABLEAU II**  
**Compositions chargées 50% fibres de verre (FV)**

Composition	Longueur spirale (mm)	Taux d'humidité avant moulage (%) <sup>*</sup>	Masse du PA (g/mol) <sup>**</sup>	% de la variation de la masse par rapport à la masse du témoin	Choc sans entaille (KJ/m²) ISO 179/1Eu	Choc avec entaille (KJ/m²) ISO 179/1eA	Module en flexion (N/mm²) ISO 178	Contrainte rupture en flexion (N/mm²) ISO 178	HDT (°C) (1.80 N/mm²) ISO 75Ae
TEMOIN									
PA66/50%FV	339	0,20	65250		82,4	11,0	11800	280	248
PA66/50%FV + 2% PAHB/C16 ex. 1	363	0,18	62440	-4,3	76,2	10,5	11500	268	245
PA66/50%FV + 5% PAHB/C16 ex. 1	383	0,18	69830	+ 7,0	71,6	10,4	12100	270	248
PA66/50%FV + 2% PAHB/C16 ex. 2	430	0,26	63550	- 2,6	76,3	10,3	11500	262	245
PA66/50%FV + 5% PAHB/C16 ex. 2	512	0,20	63420	- 2,8	75,9	10,0	10900	256	245
PA66/50%FV + 2% PAHB/C16 ex. 3	399	0,24	62530	- 4,2	74,5	10,2	11500	261	245
PA66/50%FV + 5% PAHB/C16 ex. 3	440	0,18	64970	- 0,4	67,9	10,1	11700	262	245

\* Taux d'humidité par rapport à la matrice mesuré par la méthode de Karl-Fischer

\*\* Maximum de la distribution des masses moléculaires de la matrice polyamide additionnée de PAHB fonctionnalisé, en équivalent Polystyrène, mesurée par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) en détection réfractométrique après mise en oeuvre du test spirale de quantification de la fluidité.

**TABLEAU III (exemple 8)**  
**Compositions sans fibres de verre**

Composition	Longueur spirale (mm)
PA66	556
PA66 + 5% PAHB/C <sub>16</sub> ex.2	588
PA66 + 10% PAHB/C <sub>16</sub> ex.2	988
PA66 + 10% PAHB/C <sub>16</sub> ex.1	866

**Exemple 10 : Mesure des valeurs des diminutions de pression de pack (tête de filière) lors du filage des compositions M/PAHB fonctionnalisé des exemples 2 et 4**

- Le polyamide 66 mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulfurique à 96%).
- L'incorporation du PAHB (2 ou 5% en poids par rapport au poids total de la composition) dans le PA66 se fait par mélange de poudres puis en phase fondue à l'aide d'un dispositif d'extrusion double vis. Il est ensuite procédé au filage du mélange fondu avec une vitesse au premier point d'appel de 800 m/min, de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire de 90 dtex pour 10 filaments.

Les température-pression et marche de filage ainsi que les propriétés des fils obtenus sont précisées ci-après :

- ☐ Marche du filage : pas de casse
- ☐ Chauffage extrudeuse bi-vis : 285°C
- ☐ Vitesse de rotation des vis : 120 rpm
- ☐ Chauffage tête de filière : 287°C
- ☐ Débit sous filière : 0,41 kg/h.

Le multifilament ou fil est constitué de 10 brins (la filière est constituée de 10 trous) et le diamètre d'un brin est d'environ 30 µm.

Les valeurs des diminutions de pression de pack (tête de filières) sont mesurées à l'aide d'une pression de sonde Dynisco (0-350 bar).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV ci-dessous.

5

TABLEAU IV

Composition	Pression de pack (bars)	Delta pression/témoin	Masse du PA par GPC avec détection au réfractomètre *
PA 66 témoin	35,4		66 000
PA 66 + 5% 1/5/10/8 exemple 4	25,5	-28,0 %	67 000
PA 66 + 5% 1/6/6/9 exemple 2	28,0	-20,9 %	66 000
PA 66 + 2% 1/5/10/8 exemple 4	33,0	-6,8 %	66 000
PA 66 + 2% 1/6/6/9 exemple 2	34,5	-2,5 %	66 000

\* maximum de la distribution des masses moléculaires de la matrice polyamide additionnée de PAHB fonctionnalisé, en équivalent polystyrène, mesuré par GPC en détection réfractométrique, après filage.

10

**Exemple 11: Comparaison de la masse molaire des matrices de compositions selon l'invention (PA 66/PAHB alkylé C16/fibres de verre) du type de celles de l'exemple 7 et de compositions comprenant du polyamide 6, un additif du type PAHB non fonctionnalisé et des fibres de verre.**

15

#### 11.1 - Préparation du PAHB non fonctionnalisé :

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acides carboxyliques par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (molécule cœur de type R<sup>1</sup>-B<sup>3</sup>, avec B<sup>3</sup> = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (molécule de branchement de type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub> et B = COOH) et de l' $\epsilon$ -caprolactame (espaceur de type A'-R'-B' avec A' = NH<sub>2</sub> et B' = COOH).

20

25

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans une autoclave de 7,5 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 1811,5 g d'acide 5-aminoisophtalique (10 mol), 84 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,4 mol), 1131,6 g d' $\epsilon$ -caprolactame (10 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est  
5 purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., puis de 200 à 245°C en 60 min. Lorsque la température masse atteint 100°C, l'agitation est enclenchée avec une vitesse de rotation de 50 tours par minute. La distillation  
10 commence à une température masse de 160°C et se poursuit jusqu'à la température de 243°C. A 245°C, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé dans un seau en inox rempli d'eau.

L'eau contenue dans les 221,06 g de distillat recueillis est titrée à l'aide d'un  
15 coulomètre Karl Fischer. La teneur en eau du distillat est de 81,1%, ce qui traduit un taux d'avancement global de 99,3%.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est soluble à température ambiante dans la quantité de soude aqueuse nécessaire pour neutraliser les fonctions acides terminales.

## 20 **11.2 - Préparation des compositions PA 6 + PAHB non fonctionnalisé selon 11.1 + fibres de verre et d'une composition témoin exempte de PAHB non fonctionnalisé.**

On procède comme indiqué à l'exemple 7, exception faite de la température d'extrusion qui est ici de 250°C.

25

## **11.3 - Mesure de masse molaire de la matrice des compositions selon 11.2 et des compositions obtenues à l'exemple 7, selon le protocole P**

Les compositions et les résultats sont donnés dans le tableau V ci-dessous.

30

**TABLEAU V (exemple11)**  
**Comparaison entre PAHB non fonctionnalisé (terminé COOH)**  
**et PAHB fonctionnalisé (terminé alkyle)**  
**sur granulés de mélange avec PA (issus de l'extrusion)**

5

Composition des granulés	Masse du PA (g/mol) selon le protocole P	% de variation de la masse par rapport au témoin
TEMOIN PA66/50%FV	73770	/
PA66/50%FV + 2% PAHB/C <sub>16</sub> ex. 1	73690	- 0,1
PA66/50%FV + 5% PAHB/C <sub>16</sub> ex. 1	74320	+ 0,7
PA66/50%FV + 2% PAHB/C <sub>16</sub> ex. 2	75020	+ 1,7
PA66/50%FV + 5% PAHB/C <sub>16</sub> ex. 2	75650	+ 2,4
PA66/50%FV + 2% PAHB/C <sub>16</sub> ex. 3	74780	+ 1,4
PA66/50%FV + 5% PAHB/C <sub>16</sub> ex. 3	75330	+ 2,1
TEMOIN PA6/50%FV selon 11.2	75000	/
PA6/50%FV + 2% PAHB/COOH selon 11.2	70000	- 6,6
PA6/50%FV + 5% PAHB/COOH selon 11.2	60000	- 20
PA6/50%FV + 10% PAHB/COOH selon 11.2	57000	- 24

## REVENDICATIONS

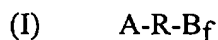
-1- Composition polymère thermoplastique caractérisée en ce qu'elle comprend :

5

- une matrice M à base d'au moins un polymère thermoplastique,
- et au moins un additif PAHB modificateur du comportement rhéologique comportant au moins un copolyamide :
  - fonctionnalisé,
  - hyperbranché du type de ceux obtenus par réaction entre :

10

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



15

dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère :  $f \geq 2$ , de préférence  $2 \leq f \leq 10$  ;

20

- éventuellement au moins un monomère d'espacement bifonctionnel de formule (II) suivante :



dans laquelle A', B', R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R dans la formule (I) ;

25

- éventuellement au moins un monomère "cœur" de formule (III) :



dans laquelle :

30

- \*  $R^1$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;

- \*  $B''$  est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;

35

- \*  $n \geq 1$ , de préférence  $1 \leq n \leq 100$  ;

- et au moins un monomère de fonctionnalisation "limiteur de chaîne" répondant à la formule (IV) :



dans laquelle :

- 5       ♦  $R^2$  est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes,
- 10       ♦ et  $A''$  est une fonction réactive de même nature que  $A$  ou  $A'$  ;
- au moins 50% des groupements terminaux de ce copolyamide hyperbranché sont fonctionnalisés par  $R^2$ .

15       -2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est exempte d'additifs PAHB entraînant une diminution de la masse molaire de la matrice  $M$  supérieure ou égale à 7% par rapport à une composition témoin comprenant la même matrice  $M$  non additivée par du PAHB, la mesure de masse molaire étant effectuée selon un protocole  $P$  déterminé.

20       -3- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la mesure de masse molaire est effectuée sur la composition à analyser et sur la composition témoin extrudées, solidifiées puis mis sous forme de granulés.

25       -4- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la mesure de masse molaire est effectuée sur la composition à analyser et sur la composition témoin extrudées, solidifiées, mis sous forme de granulés puis soumises à un test  $Q_f$  déterminé de quantification de leur fluidité.

30       -5- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans le copolyamide hyperbranché constituant l'additif PAHB :

les entités hydrocarbonées  $R$ ,  $R'$  des monomères (I) et (II) respectivement, comprennent chacune :

- i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;
- ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;
- 35       iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;
- iv. et/ou au moins un radical arylatiphatique ;

ces radicaux (i), (ii), (iii), (iv) pouvant éventuellement être substitués  
et/ou comporter des hétéroatomes ;

A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide;

5 B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

-6- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' du copolyamide hyperbranché sont choisies dans  
10 le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

-7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le copolyamide hyperbranché (PAHB) comprend des monomères (III) selon un rapport molaire III / I + II + IV se définissant comme suit :

15 
$$\text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/150$$
  
et de préférence 
$$\text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/100$$
  
et plus préférentiellement encore 
$$\text{III} / \text{I} + \text{II} + \text{IV} \leq 1/50.$$

-8- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce  
20 que le monomère de formule (I) du copolyamide hyperbranché (PAHB) est un composé dans lequel A représente la fonction amine, B la fonction carboxylique, R un radical aromatique et f = 2.

-9- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce  
25 que, s'agissant du copolyamide hyperbranché (PAHB) :

- le monomère (I) est choisi dans le groupe comprenant :

30 

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécandioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- l'acide aspartique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- et leurs mélanges ;

35 

- le monomère bifonctionnel de formule (II) est choisi dans le groupe comprenant :

- l' $\epsilon$ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque, l'acide aminocaproïque,



- l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- l'acide amino-11-undécanoïque,
- le lauryllactame et/ou l'acide aminocaproïque,
- l'acide amino-12-dodécanoïque
- 5       - et leurs mélanges ;
- le monomère "cœur" (III) est choisi dans le groupe comprenant :
  - l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique,
  - la 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone,
  - la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine,
  - 10       - la 4-aminoéthyl-1,8-octanediamine,
  - et leurs mélanges ;
  - le monomère de fonctionnalisation "limiteur de chaîne" (IV) est choisi dans le groupe comprenant :
    - la n-hexadécylamine,
    - 15       - la n-octadécylamine
    - la n-dodécylamine,
    - la benzylamine,
    - et leurs mélanges.
- 20   **-10-** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le ou les (co)polymère(s) thermoplastique(s) constituant la matrice est (sont) choisis dans le groupe comprenant:
 

les polyoléfines, les polyesters, les polyoxydes d'alkylène, les polyoxyalkylènes, les polyhalogénoalkylènes, les poly(alkylène-phthalate ou téréphthalate), les poly(phény ou

- 25   phénylène), poly(oxyde ou sulfure de phénylène), les acétates de polyvinyle, les alcools polyvinyliques, les halogénures de polyvinyle, les halogénures de polyvinylidène, les polyvinyliques nitriles, les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les polyacrylates ou méthacrylates, les polymères naturels que sont la cellulose et ses dérivés, les polymères synthétiques tels que
- 30   les élastomères synthétiques, ou les copolymères thermoplastiques comprenant au moins un monomère identique à l'un quelconque des monomères inclus dans les polymères sus-mentionnés, ainsi que les mélanges et/ou les alliages de tous ces (co)polymères.
- 35   **-11-** Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le ou les polymère(s) thermoplastique(s) est sélectionné dans le groupe de (co)polyamides comprenant : le Nylon 6, le Nylon 6.6, le Nylon 4, le Nylon 11, le Nylon 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.

5 -12- Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le ou (les) polymère(s) thermoplastique(s) est un polyamide 6, dont la viscosité relative, mesurée à 25°C à une concentration de 0,01 g/ml dans une solution d'acide sulfurique à 96%, est supérieure à 3,5, de préférence supérieure à 3,8.

13- Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le ou les polymère(s) thermoplastique(s) est un polyamide 6.6.

10 -14- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'additif comportant le copolymère hyperbranché est présent à raison de (exprimé en % en poids sec par rapport à la masse totale de la composition) :

	0,1 à 50
de préférence	1 à 20
15 et plus préférentiellement encore	2 à 10.

-15- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'additif comportant le copolymère hyperbranché présente une teneur en groupements terminaux acide ou amine (GT) (exprimé en méq/kg) comprise entre 0 et 25.

20

-16- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une charge de renfort et/ou de remplissage choisie dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que les fibres de verre, d'aramide, de céramique ou de carbone, les charges minérales ou en matière thermo-durcissable, et les charges en poudre telles que le talc.

25

-17- Articles obtenus par mise en forme, de préférence par moulage, moulage par injection, injection/soufflage extrusion/soufflage, extrusion ou filage, de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

30

-18- Articles selon la revendication 17, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par moulage de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

35 -19- Articles selon la revendication 17, caractérisés en ce que ce sont des fils, des fibres des films ou des filaments.

**-20-** Utilisation à titre d'agent modificateur du comportement rhéologique d'une matrice M polymère thermoplastique, du copolyamide hyperbranché fonctionnalisé tel que défini dans les revendications précédentes.